

Prepn. method for superductile nylon/ABS alloy

Publication number: CN1336395

Also published as:

Publication date: 2002-02-20

CN1148415C (C)

Inventor: WANG ZHONGJIANG (CN); ZHANG XIANGFU (CN);
ZHANG YINXI (CN)

Applicant: UNIV SHANGHAI JIAOTONG (CN)

Classification:

- international: C08L55/02; C08L77/00; C08L55/00; C08L77/00; (IPC1-7):
C08L77/00; C08L55/02

- European:

Application number: CN20011026587 20010830

[Report a data error here](#)

Abstract of CN1336395

The present invention relates to preparation of super tough nylon/ABS material by phenolformaldehyd resin dynamic sulfurication, it is composed of nylon, ABS material and phenolformaldehyde resin. The dynamic sulfurication technique makes the rubber phase in ABS proceed crosslinking and encloses the SAN phase, and uniformly distributed in continuous nylon phase, in addition, the phenolformaldehyde resin and nylon also proceeds reaction, thereby to obtain good compatibility of alloying system, uniform distribution of dispersed phase, small grain size, large binding force of phase interface, and forms the nylon/ABS alloy possessing good comprehensive properties. Advantages: simple technology, low cost etc.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01126587.6

[43] 公开日 2002 年 2 月 20 日

[11] 公开号 CN 1336395A

[22] 申请日 2001.8.30 [21] 申请号 01126587.6

[71] 申请人 上海交通大学

地址 200030 上海市华山路 1954 号

[72] 发明人 王忠健 张祥福 张隐西

[74] 专利代理机构 上海交通大学专利事务所

代理人 罗荫培

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 超韧尼龙/ABS 合金的制备方法

[57] 摘要

本发明是一种用酚醛树脂动态硫化制备的超韧的尼龙/ABS 材料，它是由尼龙、ABS 材料、酚醛树脂组成。其中通过动态硫化技术，使 ABS 中的橡胶相发生交联，并将 SAN 相包裹，均匀地分布在尼龙连续相中，并由于酚醛树脂与尼龙也发生反应，所以共混体系相容性变好，分散相分布均匀且粒径变小，相界面结合力增大，成为具有优良综合性能特别是高的缺口冲击强度的尼龙/ABS 合金。本发明所得尼龙/ABS 合金其性能优良，生产工艺简单，生产成本低，可广泛地用于电子、电气和汽车行业。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权利要求书

- 1、一种超韧尼龙/ABS 合金的制备方法，其特征在于采用酚醛树脂动态硫化方法，制备工艺如下：尼龙先在真空烘箱中于 80℃烘至少 24 小时去水，然后在挤出机或密炼机中，先将尼龙与 ABS 材料共混，再加入酚醛树脂进行挤出或密炼操作，温度设定在尼龙的熔融温度之上，挤出机速度为 200rpm，而密炼机转速为 60—80rpm，时间大于 10 分钟，挤出造粒或出片，制得尼龙/ABS 合金，利用动态硫化技术使 ABS 的橡胶相发生交联，同时硫化剂与尼龙反应，得到增容且增韧的材料，即超韧的尼龙/ABS 合金。
- 2、根据权利要求 1 所述的超韧尼龙/ABS 合金的制备方法，其特征在于尼龙含量为 40~60%（重量比），最好控制在 50%（重量比）。
- 3、根据权利要求 1 所述的超韧尼龙/ABS 合金的制备方法，其特征在于 ABS 中橡胶含量为 20~30%（重量比），最好控制在 25%（重量比）。
- 4、根据权利要求 1 所述的超韧尼龙/ABS 合金的制备方法，其特征在于 ABS 中 SAN 含量为 20~30%（重量比），最好控制在 25%（重量比）。
- 5、根据权利要求 1 所述的超韧尼龙/ABS 合金的制备方法，其特征在于 酚醛树脂用量为橡胶总用量的 4~10Phr（按 NBR 重量计），最好控制在 8Phr（按 NBR 重量计）。

说 明 书

超韧尼龙/ABS 合金的制备方法

技术领域：

本发明涉及到一种超韧的尼龙/ABS 合金的制备方法，属于高分子材料技术领域。

背景技术：

聚酰胺 (Polyamide 缩写为 PA, 俗称尼龙)，具有高强度、耐磨及自润滑等优良特性，是当前产量最大的工程塑料；但是尼龙具有高吸水性，低温和缺口敏感的不足。Acrylonitrile/butadiene/styrene (ABS) 树脂是目前应用最广泛的聚合物共混物，ABS 树脂可以是苯乙烯、丙稀腈接枝到聚丁二烯上，再把接枝物与苯乙烯—丙稀腈 (SAN) 共聚物共混制得，也可以是将 SAN 三元与丁腈橡胶 (NBR) 共混制得，它将聚苯乙烯、聚丁二烯和聚丙烯腈的性能有机地结合起来，不仅具有韧、硬、刚相均衡的优良力学性能，还具有较好的耐化学药品性、尺寸稳定性和易加工等优点，所以经常用来与尼龙共混制成尼龙/ABS 合金，尼龙/ABS 合金最早由美国的 Borg-Warner Chemicals 公司和 Monsanto 公司（其塑料相关部门已被 Bayer 公司兼并）推出，前者的商品名为“Elemid”，后者的商品名“Triax”，此类合金具有热变形温度比尼龙高，以及较高的维卡软化点等突出特点，因而成为制造汽车车身壳板等汽车部件的理想材料，此外，由于其抗冲击性、刚性、耐化学药品性等综合性能卓越，在一般机械、日用杂品方面也获得广泛应用。

由于尼龙和 ABS 在热力学上不相容，所以尼龙/ABS 的简单共混物表现出很差的力学性能尤其是差的缺口冲击性能，为解决尼龙和 ABS 不相容的问题，通常的方法是：采用与 ABS 基体相容，且含有能与尼龙端基反应的官能团的增容剂来增容尼龙和 ABS 共混体系，Lavengood 等人 (USP 4,713,415) 采用苯乙烯—丙稀腈—马来酸酐 (SANMA) 三元共聚物做增容剂，制得室温 Izod 缺口冲击强度为 851J/m 的超韧尼龙/ABS 材料 (尼龙 50; ABS 44; SANMA 6);

Kudva 等人 (Polymer, 2000, 41:225-237) 采用酰亚胺化的丙烯酸 (IA) 高聚物做增容剂, 制得室温 Izod 缺口冲击强度为 880J/m 的超韧尼龙/ABS 材料(尼龙 47.5; ABS 47.5; IA 5), 这些增容剂由于能与尼龙的端氨基反应, 且与 SAN 基体相容, 结果使尼龙、ABS 相容性变好, 分散相粒径变小, 粒径分布变均匀, 粒间距增大, 界面粘合性变好, 从而使橡胶粒子起到很好的增韧作用, 所以通过加入合适的增容剂制得超韧的尼龙/ABS 材料已是一种成熟的技术。

发明内容:

本发明目的是采用一种制作工艺简单方法来制备超韧尼龙/ABS 合金。

本发明方法是采用酚醛树脂动态硫化技术制备超韧的尼龙/ABS 共混合金, 动态硫化是指在橡胶和塑料熔融共混时, 加入橡胶交联剂, 使橡胶相一边交联一边在机械力作用下剪碎的过程, 用这种方法制备橡塑共混材料并不需要合成新聚合物, 而只需将现有现有的聚合物进行共混, 因此节约了开发新聚合物品种的巨额资金投入, 值得指出的是, 在动态硫化技术的工业化过程中, 路易斯酸催化的羟甲酚动态硫化体系的发现起到重要的促进作用。常用的有效合成树脂硫化剂主要是特定的热固性酚醛树脂(PF), 采用热固性酚醛树脂硫化的橡胶制品, 除了具有突出的耐热老化性之外, 还具有良好的耐臭氧老化和耐动态疲劳性能, 作为橡胶硫化剂的酚醛树脂应是对位或间位取代的烷基苯酚与甲醛在碱性介质中的缩聚物, 热固性甲阶酚醛树脂与天然橡胶、丁苯橡胶、丁腈橡胶都可发生硫化作用, 酚醛树脂与上述橡胶的硫化反应是靠酚醛树脂的羟甲基或卤代甲基与橡胶大分子双键或与 α 活泼氢原子发生反应, 此外, 羟甲基还能与丁腈橡胶的腈基反应。

本发明所述的超韧尼龙/ABS 共混合金是由尼龙、ABS 材料和酚醛树脂硫化剂组成, 其中尼龙含量在 40~60% (重量比), 最好控制在 50%; SAN 含量 20~30% (重量比), 最好控制在 25%; NBR 含量 20~30% (重量比), 最好控制在 25%; 酚醛树脂 4~10Phr (按 NBR 重量计), 最好控制在 8Phr, 本发明采用酚醛树脂动态硫化技术, 使 ABS 中的橡胶相发生交联, 并将 SAN 相包裹, 均匀地分布在尼龙连续相中, 并由于酚醛树脂与尼龙也发生反应, 所以共混体系相容性变好, 分散相分布均匀且粒径变小, 相界面结合力增大, 成为具

有优良综合性能特别是高的缺口冲击强度的尼龙/ABS 合金，与以往的制备超韧的尼龙/ABS 共混合金方法相比，本发明具有一下显著特点：(1) 动态硫化制作工艺简单，边脚料可回收使用；(2). 相对于特殊合成的增容剂，酚醛树脂是一种易得价廉得添加剂；(3) 使用动态硫化得材料硬度由于橡胶交联而应硬化，弥补了由于加入橡胶增韧导致得材料变软得缺陷 (4) 不受尼龙的端基影响，而使用含酸或酸酐的增容剂时，尼龙的端基必须为端氨基，本发明所得尼龙/ABS 合金其性能优良，生产工艺简单，生产成本低，可广泛地用于电子、电气和汽车行业。

本发明所述尼龙可以为尼龙 6，尼龙 66 以及共聚尼龙等，无端基限制，ABS 可以是苯乙烯、丙稀腈接枝到聚丁二烯上，再把接枝物与苯乙烯-丙稀腈 (SAN) 共聚物共混制得，也可以是将 SAN 三元与丁腈橡胶 (NBR) 共混制得。

制备动态硫化的超韧尼龙/ABS 合金工艺如下：尼龙先在真空烘箱中 80 °C下烘至少 24 小时去水；在挤出机或密炼机中，先将尼龙与 ABS 材料共混，再加入酚醛树脂，进行挤出或密炼操作，温度设定在尼龙的熔融温度之上，挤出机转速为 200rpm，而密炼机转速设为 60~80rpm，时间大于 10 分钟，挤出造粒或出片，制得尼龙/ABS 合金。

具体实施方式：

下面的实例是对本发明的进一步说明，而不是限制本发明的范围。

实施例 1~4:

使用 HAKKE 密炼机，设定温度为 180°C，转速为 65rpm，将称量好的 NBR (牌号 N220S，日本 JSR 公司生产)， SAN (牌号 S640，LG 甬兴化学公司) 或者 ABS(牌号 747，中国台湾奇美公司)加入密炼机中，先搅拌 1 分钟，加入共聚尼龙 (牌号 PSGN-150, 上海赛璐化工股份有限公司)，再搅拌 1 分钟，加入酚醛树脂，再混合 13 分钟。所得产品制成相应的测试样条按 ASTM D256, ASTM D638, ASTM D1525 等标准测试材料的 Izod 缺口冲击强度、拉伸强度、邵氏 (Shore D) 硬度和维卡软化点 (VST) 等性能指标，结果列于下表。

实例	共聚尼龙 wt%	SAN wt%	NBR wt%	PF Phr	Izod 缺口 冲击强度 J/m	拉伸 强度 MPa	Shore D	VST @1 kg ℃
1	50	25	25	0	40	15.08	61	100.8
2	50	25	25	8	818	18.2	63.8	105.7
3	50	25	25	10	810	18.45	64	105.9
4	50	25	25	4	720	17.66	60	-

注：实例中 PF 含量以占每百分 NBR 或 ABS 重量计，实例 4 中 SAN 用 ABS 代替。